

SEA JP11114808/PN

L44 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1999-321962 [27] WPIDS

DNN N1999-241925 DNC C1999-094849

TI Composite abrasive particles for polishing glass, metal, semiconductor -  
has small abrasive particles bound to surface of base material.

DC L02 L03 P61 U11

PA (TORA) TORAY IND INC

CYC 1

PI JP 11114808 A 19990427 (199927)\* 4p <--

ADT JP 11114808 A JP 1997-281633 19971015

PRAI JP 1997-281633 19971015

AN 1999-321962 [27] WPIDS

AB JP 11114808 A UPAB: 19990714

NOVELTY - Composite particles for abrasives has one or more kinds of small  
particles in the form of slurry added to the surface of the base material  
particles.

USE - Used for polishing of surfaces of optical disk substrate,  
optical components like camera lens, filter, semiconductor wafers,  
magnetic disk substrates.

ADVANTAGE - Surface process state equivalent to silica abrasives is  
maintained excluding pollutants. Polish velocity is high.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-114808

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>  
B 2 4 B 37/00  
C 0 9 K 3/14  
H 0 1 L 21/304

識別記号  
5 5 0  
3 2 1

F I  
B 2 4 B 37/00  
C 0 9 K 3/14  
H 0 1 L 21/304

H  
5 5 0 J  
3 2 1 P

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-281633

(22) 出願日 平成9年(1997)10月15日

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
(72) 発明者 大野 守  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 吉田 文男  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 研磨材用複合粒子およびスラリー状研磨材

(57) 【要約】

【解決手段】母粒子の表面に1種以上の子粒子を担持したことを特徴とする研磨材用複合粒子。

【効果】母粒子の表面に子粒子が担持された複合研磨材を砥粒として添加しスラリーとして分散させた研磨材を用いることにより、ガラス素材や半導体デバイスなどの研磨に関し、汚染物質を含まず、現行のシリカ研磨材と同等の表面加工状態を維持し、且つシリカ研磨材より、研磨速度を向上させることが出来る。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 母粒子の表面に1種以上の子粒子を担持したことを特徴とする研磨材用複合粒子。

【請求項2】 母粒子の平均粒子径が $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の研磨材用複合粒子。

【請求項3】 子粒子の平均粒子径が $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の研磨材用複合粒子。

【請求項4】 母粒子がナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン、スチレン-アクリル共重合体、ポリメチルメタクリレート、エポキシ、フェノール、メラミン、セルロース、ポリオレフィン、シリコン、酸化ケイ素から選ばれてなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の研磨材用複合粒子。

【請求項5】 子粒子が酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム・酸化セリウム固溶体、酸化チタン、酸化クロム、炭化ケイ素、ダイヤモンド、チッパ硼素から選ばれてなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の研磨材用複合粒子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の研磨材用複合粒子が、液体中に懸濁粒子として分散していることを特徴とするおよびスラリー状研磨材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガラス素材や金属素材または半導体デバイスなどを研磨加工するときに用いられる研磨材に関し、これらの素材の表面の平坦精密仕上げや研磨速度の向上に好適である。

## 【0002】

【従来の技術】素材表面を精密に研磨加工することが必要な用例として、光ディスク基板、磁気ディスク、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板、時計板、カメラレンズ、光学部品用の各種レンズなどに用いられる無機ガラス素材やフィルター類などの結晶素材がある。そして、これらのガラス基板は、表面を高精度に研磨することが要求される。

【0003】そのために、例えばガラス素材の精密研磨には、シリカや酸化セリウムの微粒子を液体中にスラリー状に分散させたものを研磨材として用いるのが一般的である。

【0004】シリカ研磨材による研磨は研磨面の表面粗さやスクラッチなどが少なく研磨面の状態は優れる。しかし、研磨速度が遅いという欠点がある。そこでシリカ研磨材より研磨速度を上げるために、酸化セリウムを主成分とする研磨材が開発され、特開平3-146585号公報に提案されている。砥粒として研磨材に用いる粒子の分散形態は、コロイダルシリカ以外では、房状の凝

集形態である場合が多い。

【0005】この房状の凝集粒子体は、1次粒子径が、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、この1次粒子が数100～数1000個集まり $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の2次粒子を形成し、さらにこの2次粒子同士が集合して数 $\mu\text{m}$ の凝集体を構成している。この凝集した粒子が、数 $10 \mu\text{m}$ の研磨パッドの空隙部に保持される。そして、凝集粒子体が研磨加工中に研磨パッドから供給され、磨砕を受け、さらに微小な粒子になり、活性比表面積を大きくしながら高精度の研磨加工に寄与する。

【0006】しかし、このような凝集粒子には次のような問題がある。このように磨砕により解砕、微粒化するような凝集粒子を再現性よく製造することが困難である。磨砕で解砕、微粒化しない場合は、スクラッチを発生させる原因になる。また、シリカのように比重が軽い粒子を研磨砥粒として用いた研磨材は、スラリー中では、比較的沈殿が少ないが、比重が重い素材を研磨砥粒として用いた場合は、砥粒が沈殿して凝結するという欠点がある。

【0007】通常研磨材は循環しながら使用されるので、砥粒が沈殿するとその砥粒が大きな固まりとなり研磨面を傷つけ、スクラッチを発生させる原因となる。また、配管内や容器内で沈殿すると、砥粒が所定濃度に保てず研磨速度が経時的に低下し、研磨量が管理を精度よく行うことが出来なくなり工程管理が困難になる。

【0008】また、半導体デバイスを製造する中間工程でデバイスを平坦化する工程がある。この平坦化技術の一つとして、CMPとよばれる研磨法がある。この方法はChemical-Mechanical-Polishingの略称であり、砥粒の機械的作用と加工液砥粒の分散媒の化学的作用を複合化させた研磨法である。

【0009】この方法により、例えば、層間絶縁膜を研磨することにより、デバイス全面を均一な厚みに形成させることが出来る。従来から行われているCMPの代表例としては、LSI用シリコンウエハに対し、シリカを砥粒として弱アルカリ性溶液に分散させ研磨材を製造し、平滑で歪みがない鏡面に研磨する方法がとられる。現在実用化されているCMP法には、上述した微粒子シリカが使用されている。これらのシリカ研磨材はガラスの研磨と同様に、研磨速度が遅いために、最近では酸化セリウムの房状の凝集形態の粒子が開発されている。

【0010】しかし、このような酸化セリウムを砥粒として用いた研磨材は、上述したように、スラリー中で、砥粒の沈降性が大きいという欠点がある。

【0011】さらに、半導体デバイスの製造に使用される種々の材料は、不純物混入による汚染防止が重要である。特に歩留まりの低下の原因となるナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属イオンさらに $\alpha$ 線の発生源となる放射性元素を含む不純物の混入はさけねばならない。従って、天然の鉱物を焼成、粉碎して製造した研磨材は

10

20

30

40

50

(3)

これらの不純物を含むために、半導体デバイス関連の素材には不適である。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はガラス素材や半導体デバイスなどの研磨に関し、汚染物質を含まず、従来のシリカ研磨材と同等の表面加工状態を維持し、且つシリカ研磨材より、研磨速度を向上させ、生産性向上に寄与する研磨材を提供することにある。

【0013】研磨速度を上げるために機械的方法として研磨圧力や回転速度を上げたりする方法が考えられるが、研磨面にスクラッチなどの傷が入りやすく、研磨面の表面精度に悪影響が出てくる。それを避けるために、研磨精度を下げることなく、研磨速度を上げる技術開発が必要とされる。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記の課題を達成するために鋭意検討した結果、母粒子の表面に1種以上の子粒子を担持したことを特徴とする研磨材用複合粒子である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】母粒子の平均粒子径は0.3～30 $\mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは0.2～5 $\mu\text{m}$ の範囲である。

【0016】子粒子の平均粒子径は、母粒子のそれにもよるが、0.001～5 $\mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは0.002～0.5 $\mu\text{m}$ の範囲である。平均粒子径がこの範囲にあるとき、母粒子への担持と被覆性の良好な複合粒子が得られる。母粒子の表面に担持される子粒子の量は、好ましくは5～70重量%、さらに好ましくは10～40重量%の範囲にある。5重量%未満であると被覆率が低下し十分な研磨速度が得られず、70重量%を超えると母粒子から脱落するものが多くなる。

【0017】このようにして得られる複合粒子の比重

#### (2) 研磨条件

##### [ガラスディスクの場合]

被研磨材	: ガラスサブストレート ( $\phi 100$ 青板ガラス)
研磨装置	: ラッピングマシン
ポリッシングクロス	: 合成スエードクロス
加重	: 30 g / $\text{cm}^2$
定盤の回転数	: 30 rpm
ワークの回転数	: 30 rpm
研磨時間	: 延べ5時間 (サンプルリング間隔 30分毎)

#### 【0023】

##### [シリコンウエハの場合]

被研磨材	: 4インチシリコンウエハ
研磨装置	: ラッピングマシン
ポリッシングクロス	: 発泡ポリウレタン
加重	: 100 g / $\text{cm}^2$
定盤の回転数	: 60 rpm

は、子粒子と母粒子のそれによるが、大幅な比重軽減効果が大きく、スラリーとした場合、沈降性が少なく優れた分散性を示す。

【0018】本発明の複合粒子を用いてスラリー状の研磨材を調整するには、複合粒子を研磨材全量に対し、好ましくは0.5～30重量%で含有させるが、さらに好ましくは、1～10重量%の範囲である。添加量が、0.5重量%未満では、砥粒濃度が希薄すぎて研磨速度が下がる。また30重量%を超えて添加すると、砥粒の単位重量当たりに換算した場合の研磨速度が下がり、研磨効率が低下するので好ましくない。

【0019】本発明の母粒子はナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリウレタン、スチレン-アクリル共重合体、ポリメチルメタクリレート、エポキシ、フェノール、メラミン、セルロース、ポリオレフィン、シリコン、酸化ケイ素を用いることができ、子粒子は酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム・酸化セリウム固溶体、酸化チタン、酸化クロム、炭化ケイ素、ダイヤモンド、チッ化硼素を用いることができる。

【0020】母粒子の表面に子粒子が担持された複合粒子を砥粒として添加しスラリーとして分散させた研磨材を用いることで、ガラス素材や半導体デバイスなどの研磨に関し、汚染物質を含まず、現行のシリカ研磨材と同等の表面加工状態を維持し、且つシリカ研磨材より、研磨速度を向上させることが出来る。

#### 【0021】

##### 【特性の評価法】

##### (1) 粒子径の測定

ここで述べる粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡にて、砥粒の1次粒子径、及び凝集体の大きさを観察し、測定した。

#### 【0022】

30

50

(4)

ワークの回転数 : 30 rpm

研磨時間 : 延べ20分 (サンプルリング間隔 5分)

## 【0024】(3) 研磨速度

〔ガラスディスクの場合〕研磨中にサンプルリング間隔30分毎に、研磨前と研磨後の重量を測定し、前後の重量減を厚みに換算し、研磨時間で除し平均の研磨速度を求めた。

【0025】〔シリコンウエハの場合〕研磨中にサンプルリング間隔5分毎に、研磨前と研磨後の重量を測定し、前後の重量減を厚みに換算し、研磨時間で除し平均の研磨速度を求めた。

## 【0026】(4) 傷の観察

ディスクを1%HF溶液で2分間エッチングし、純水で洗浄、乾燥後、集光ランプで傷を観察する。そのときのスクラッチの本数を数える。

## 【0027】

## 【実施例】

## 実施例1

硝酸セリウム ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 434g を純水2000mlに溶解する。これに31重量%過酸化水素水60gと28重量%アンモニア水200gを攪拌しながら滴下し、含水酸化セリウムゲルを得た。

【0028】次にこのゲルを、オートクレーブにて、150℃で24時間加熱処理し、得られたスラリーを純水で5回濾過、洗浄し、さらにアセトンで3回濾過、洗浄し、ケーキを得た。次に、このケーキをアトライターで3時間粉碎し、ロータリエバポレータを使用して60℃で乾燥し、平均粒子径0.01μmの酸化セリウム粒子を得た。これを子粒子とする。

【0029】一方、50gの無水ラウロラクタムを200mlの流動パラフィン(分散剤)と、1gのステアリン酸ソーダ(分散助剤)とを混合した。次に、混合物を窒素雰囲気中にて140℃で加熱してラウロラクタムを溶解するとともに、重合促進剤として三塩化リン0.2ml添加し、1時間ほどかき混ぜて重合を行わせ、ナイロン12粒子を得た。さらにこの粒子を濾別し、沸騰したベンゼンで洗浄し、80℃で減圧乾燥して、平均粒子径が5μmのナイロン12樹脂からなる粒子を得た。これを母粒子とする。次に、5重量部の子粒子と20重量部の母粒子を混合し、自動乳鉢を使用し、混合して、母粒子の表面に子粒子を担持させ、複合粒子を得た。そして、上記複合粒子を純水中に3重量%の濃度になるように添加して、スラリー状の研磨材を調整した。この複合粒子の比重は、1.6であり、酸化セリウムの7.13と比較して、比重軽減効果が大きく、スラリーとした場合、沈降性が少なく優れた分散性を示した。

【0030】このようにして得られた研磨材を用いて、ガラスディスクの研磨効果を調べた。この研磨材の、研

磨速度は4.3μm/hrであり、傷は観察されなかった。

## 【0031】比較例1

研磨材用の砥粒として市販品のコロイダルシリカ(粒子径0.04μm)を10重量%の濃度になるように添加して、スラリー状の研磨材を調整したほかは実施例1と同様にして研磨した。この研磨材の、研磨速度は1.2μm/hrであり、傷は観察されなかった。

## 【0032】実施例2

CeとZrとの原子比(Ce/Zr)が40/60になるように、塩化セリウム( $\text{CeCl}_3$ )水溶液59.48mlと、オキシ塩化ジルコニウム( $\text{ZrOCl}_2$ )水溶液83.04gを混合し、これに過酸化水素水1.15gを添加、混合した後、純水を加えて200mlとした。一方、28重量%のアンモニア水を、 $\text{NH}_3$ と $\text{CeCl}_3$ 及び $\text{ZrOCl}_2$ に含まれるClとの原子比( $\text{N H}_3/\text{Cl}$ )が1.5になるように48.57ml計りとり、これに純水を加えて全量を200mlとした。2つの溶液を攪拌しながら滴下し、全量をビーカーに投入し、含水酸化セリウムと含水酸化ジルコニウムの共沈ゲルを得た。以下は、実施例1の酸化セリウムと同様にオートクレーブにて加熱処理、純水による濾過、水洗、アセトン処理、乾燥を行い、粒子径0.01μmの酸化セリウム・酸化ジルコニウム固溶体粒子を得た。

【0033】この固溶体粒子を子粒子として、実施例1と同様にナイロン12の母粒子に担持させ、複合粒子を得た。

【0034】研磨材用の砥粒として上記粒子を純水中に5重量%の濃度になるように添加して、スラリー状の研磨材を調整した。このようにして得られた研磨材を用いてシリコンウエハの研磨効果を調べた。

【0035】この研磨材の、研磨速度は5.2μm/hrであり、傷は観察されなかった。

## 【0036】比較例2

研磨材用の砥粒として市販品のコロイダルシリカ(粒子径0.04μm)10%の濃度になるように添加して、スラリー状の研磨材を調整したほかは実施例2と同様にして研磨した。この研磨材の、研磨速度は2.5μm/hrであり、傷は観察されなかった。

## 【0037】

【発明の効果】本発明は、母粒子の表面に子粒子が担持された複合研磨材を砥粒として添加しスラリーとして分散させた研磨材を用いることにより、ガラス素材や半導体デバイスなどの研磨に関し、汚染物質を含まず、現行のシリカ研磨材と同等の表面加工状態を維持し、且つシリカ研磨材より、研磨速度を向上させることが出来る。